

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—106409

⑬ Int. Cl.³

A 61 K 7/00

7/06

// C 11 D 3/37

識別記号

庁内整理番号

7306—4C

8115—4C

6660—4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月20日

発明の数 1

審査請求 有

(全 6 頁)

⑮ キチン化合物含有化粧料

⑯ 発明者 安藤裕

大垣市三塚町998番地

⑰ 特 願 昭57—215138

⑰ 出 願 人 一丸ファルコス株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)12月8日

岐阜県山県郡高富町高富337番

⑲ 発 明 者 近松義博

地

岐阜市新興町11番地

明 細 書

1. 発明の名称

キチン化合物含有化粧料

2. 特許請求の範囲

グリコールキチン又はカルボキシメチルキチン又はキチンサルフェートのいずれか一種類以上のキチン化合物を含有することを特徴とする化粧料

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水溶性キチン化合物を含有した新規化粧料に関するものである。

本発明によるキチン化合物は、水に可溶であり、その溶解液は、保水滑性を示して肌や髪の毛の表面組織への吸着性に優れ、これによつて、肌や髪に柔軟性効果と、潤いのあるなめらかな光沢を与えて、小じわを防ぐ。一方、パーマメントのウェーブ効果を増強すると共に、その持続性が向上し、帯電防止効果を発揮して、クシ通りが良好である。

これまで、キチン又はキチン誘導体を化粧料

に用いた例は見当らなかつたが、本発明者らは、キチンの高分子構造に注目し、その利用法を追究してきた。しかし、キチンは水にはほとんど溶解せず、このため化粧料におけるキチンの応用に当つては、その可溶化手段が重要なポイントの一つであつた。一方、キチンと構造類似物質について調査してみると、キトサンがあり、キトサンもまた水には不溶であるが、さらに化粧料への応用例について調べてみると、特許公開公報：昭49—1904、同公報：54—95740がある。

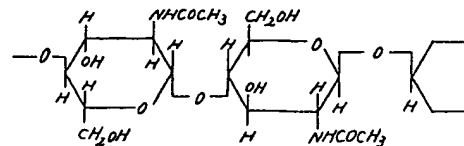
これによれば、キトサンを酢酸、ギ酸、塩酸を用いて可溶化させて、化粧料中に用いていることがわかつた。しかし、欠点としては化粧料のpH範囲が、用いた酸との関係により制約されて、そのpHが3.5～10の広範囲な状態で、いずれの条件でも可溶であることが、配合上望まれている。そこで、本発明者らは、これらの点を考慮して、キチンの水溶化法と共に、さらに化粧料への添加（配合）における、pH範

出の広い状態でも、安定性が得られるための研究を続けた結果、水溶性キチン誘導体であるグリコールキチン、カルボキシメチルキチン、キチンサルフェートの利用に成功したのである。以下に実施例等により、具体的に述べる。

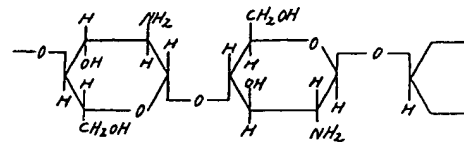
キチンは、公知な高分子化合物として知られ、節足動物のエビやカニなどの水産甲殻類や昆虫類の外殻中の成分として多量に存在し、わが国では、エビやカニから得られる副産物であり、その利用法が種々検討されてきているが、今だ十分な有効利用はなかつた。キチンの本質は、N-アセチル化されたグリコサミンが、 β -1, 4型に結合したところの一種の多糖体であり、分子中のアセチルアミノ基によつて、分子間に強い水素結合がみられ、水をはじめ、各種の有機溶媒にも殆んど溶解せず、又、他の種々の薬剤にもおかされにくい性質をもっている。これを一般式で示すと、次のごとくである。又、キチンとキトサンとの違いは、キトサンは、キチンの第2位のアセトアミド基をアルカリで

加水分解して、脱アセチル化したものである。

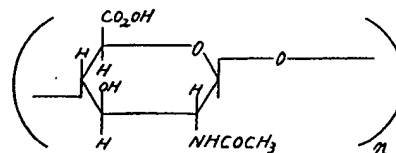
(キチン)



(キトサン)



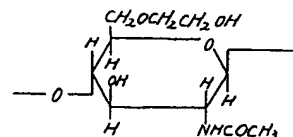
本発明における水溶性キチン誘導体は、キチンの6位をグリコール化して水溶性となしたグリコールキチン、キチンをカルボキシメチル化して水溶性となした、カルボキシメチルキチン、キチンを硫酸エステル化して水溶性となした、キチンサルフェートの三つの化合物を用いることにある。



もちろん、これらの水溶性キチン化合物については、化粧品にも応用されたことはなく、わずかに、グリコールキチンが、酵素リゾチームやキチナーゼなどの基質として、分析試薬として提供されているにすぎなかつた。つまり、本発明者らは、化粧品へのキチンの利用に当り、市販中のキチンを入手し、これをもとにいくつかの誘導体を製し、水に対する可溶化と、pH安定性及び効果の優れたものを選別して、本発明の目的である、化粧品への利用を可能としたわけである。

市販にはキチン以外は高価であることから、本発明者らは、安価なキチンを出発原料として、これより、それぞれの水溶性キチン化合物の製造を行つた。その製法は以下に示すもので、これらの化合物や製造法自体については、公知なものであるも、その用途については、これまで、あまり研究がなされないでいたわけである。

(1) グリコールキチンの製造法

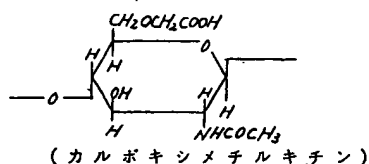


(グリコールキチン)

市販のキチンを粉碎機を用いて粉末化し、これを20gとり、42%苛性ソーダ400mlに浸漬する。キチン粉体内部まで苛性ソーダ液が浸透させるために、減圧下で約8時間放置した後、次に2昼夜、常圧下で室温に放置する。その後、寒剤を用いて、0℃以下の条件で、細氷1000gを攪拌しながら加える。これによつて得られたアルカリキチン溶液を、密封可能な容器に移し変えて、再び0℃以下で冷却して、エチレンオキサイド30gを加えて、栓をし、よく振り混ぜて30分程度が経過した後、更に、エチレンオキサイド30gを加え、室温に2~3時間放置し、反応を完結する。次に、セロファン膜を用いて、3時間、流水中で透析し

終了後に析出する不溶物を濾過して除去し、減圧濃縮後、凍結乾燥により、水に可溶性な白色粉末状の、グリコールキチン150gを得た。

(2) カルボキシメチルキチンの製造法



市販のキチンを粉砕機を用いて粉末化し、その20gを、42%苛性ソーダ400mlに浸漬する。キチン粉体内部まで、苛性ソーダ液をよく振盪させるため、減圧下で約8時間放置後、2昼夜常圧下室温に放置する。その後、寒剤を用いて0℃以下の温度条件で、細氷1000gを攪拌しながら加える。次に、4Mモノクロル酢酸ソーダ600mlを少量ずつ加える。次いで室温で一晩攪拌を継続し、反応終了後、セロファン膜を用いて、3日間流水によつて透析する。透析を終了したら、析出する不溶物を、濾過

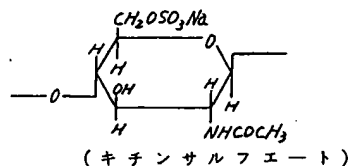
40mlの水を加える。この系に320mlのイソプロピルアルコールを加え、上清をデカントしたのち、再度150mlのイソプロピルアルコールで洗浄し、シロツブ状物質を、75%エチルアルコール240mlに溶解し、上清を捨て、反応物を適量の水に添加し、流水中で透析し、透析物を減圧濃縮したのち、凍結乾燥して、粉末4gを得る。

(安全性)

皮膚に対する安全性については、FDAの定める、安全性試験法に準拠して、各動物を用いて、皮膚一次刺激、眼粘膜一次刺激、光毒性、接触性アレルギー等について、グリコールキチン、カルボキシメチルキチン、キチンサルフェートの20%含有水溶液を用いて実施したが、とくに異状は認められなかつた。この結果をもとに健康なヒト皮膚一次刺激試験(パッチテスト)について、男女10名(20才~45才)を選び、グリコールキチン、カルボキシメチルキチン、キチンサルフェートの各々5%含有

して除去してから、その濾液を減圧濃縮後、凍結乾燥して白色粉末の、カルボキシメチルキチン、約120gを得た。

(3) キチンサルフェートの製造法



乾燥させたキチン8gを乾燥室薬充填下で、温度10℃に保つた100mlのジクロロエタンと、20mlのクロールスルホン酸の混液中に加え、25℃の恒温槽中で、約2時間攪拌しながら反応させる。未反応のクロールスルホン酸は、除去したのち、残渣を100mlのジクロロエタンと約5分間攪拌する。次に、ジクロロエタン層を捨ててから、再度、100mlのジクロロエタンを加えて、浴を0℃に冷却して温度が20℃以上に上がらないように配慮して、トリエチルアミン70mlを加え、次いで

水溶液により、実施したが、その24時間経過後にみられる異状は、何んら認めるに至らなかつた。

次に、上述した各々のキチン水溶性化合物についての、化粧料又は毛髪料への利用について、処方例を示すと共に、効果について述べる。

(処方例(1):化粧水)

グリセリン	5.0 %
1, 3-ブチレングリコール ...	3.0
オレイルアルコール	0.1
ツイン20	1.5
スパン20	0.5
パラベン(メチル)	0.05
グリコールキチン又はカルボキシメチルキチン又は、キチンサルフェート ...	0.1~20
精製水	で全量100とする。

(上記の配合に当つては、あらかじめ精製水中又は精製水とグリセリンの混液中で、水溶性キチンを加えて、溶解液となしたものをを用いる

と、均一に溶解しやすい。)

(処方例(2): ローション)

グリコールキチン又はカルボキシメチルキチン、又はキチンサルフェートを、精製水で溶解した液(含有量1~20%) ... 5.0 %

鯨ロウ 2.0

ミツロウ 16.0

流動パラフィン 46.5

セチルアルコール 2.0

ホウ砂 1.0

香料及びパラベン(メチル) ... 適量

精製水をもつて全量を100とする。

(処方例(3): バニシングクリーム)

ステアリン酸 16.0 %

ソルビタン・モノステアレート・ 2.0

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート 1.5

香料及びパラベン類 適量

(処方例(5): 化粧石鹸(透明タイプ))

ヤシ油 19.0 %

牛脂 17.0

ヒマシ油 8.0

NaOH (35.5%) 23.0

グリセリン4%と精製水からなる混液中に、グリコールキチン、又はカルボキシメチルキチン、又はキチンサルフェートを40%含有させた水溶液 8.0

エタノール 15.0

精製水 6.0

(処方例(6): 液体シャンプー)

Naラウリルサルフェート(30%液)・30.0 %

アミゾールLDE 6.0

エトキシ化ラノリンアルコール・ 2.0

処方例(5)で用いたキチン水溶性化合物を、

40%含有した溶液 0.5~2.0

精製水をもつて、全量を100とする。

グリコールキチン又は、カルボキシメチルキチン、又はキチンサルフェートを5.0%含有する水溶液 3.5~4.5

プロピレングリコール 6.0

精製水をもつて、全量を100とする。

(処方例(4): コールドクリーム)

ミツロウ 10.0 %

セレシン 10.0

ワセリン 15.0

ラノリン 5.0

流動パラフィン 17.5

玄米油(オリザオイルS-1)・ 10.0

グリコールキチン又は、カルボキシメチルキチン、又はキチンサルフェートを0.1~20%含有する水溶液 1.0~4.0

香料及び防腐剤 適量

精製水をもつて、全量100とする。

(処方例(7): ヘアリンス)

ラウリル硫酸トリエタノールアミン 15.0 %

ラウリン酸ジエタノールアミド・ 5.0

キチンサルフェート20%を含有する水溶液 3.0

パラベン(メチル及びプロピル)・ 0.1

精製水をもつて、全量を100とする。

(処方例(8): ヘアクリーム)

(A)

流動パラフィン 43.0 %

セタノール 2.0

ステアリン酸 6.0

(B)

トリエタノールアミン 1.5 %

処方例(5)で用いた、キチン水溶性化合物を4.0%含有した溶液 1.0~3.0

パラベン(メチル及びプロピル)・ 0.2

香料 適量

精製水をもつて、全量を100とする。

※(A)と(B)の処方は、別々に70～80℃で加熱してから、(B)に(A)を徐々に加えながら、攪拌乳化して製することが望ましい。

(粘度及び熱安定性)

化粧品における保湿滑性作用をもつた物質には、加熱又は加温下において、粘度が低下するものが多い。そこで、化粧品への配合における加温条件を想定し、70℃及び100℃の恒温槽において、たとえばカルボキシメチルキチンについて、その0.25%含有水溶液をもとに測定すると、第1表に示すごとく、熱安定性も良好であり、通常の化粧品の製造工程中では、その加温条件において、十分たえられることがわかった。

(第1表) 熱安定性(粘度におよぼす影響)

	70℃	100℃
15分	24.0 cps	20.5 cps
30 "	24.5 "	22.5 "
45 "	24.5 "	21.8 "
60 "	24.0 "	21.5 "
90 "	24.5 "	低下する

一方、pHについての安定性はpHを4.0以下とするときでは、粘度も次第に低下し、保湿及び滑性フィリングも低下する。又、水溶性キチン化合物を、化粧品に配合する際の添加濃度と、保湿滑性フィリング効果は、その粉末換算で0.1%以上です。

(毛髪に対する静電気帯電防止作用)

水溶性キチン化合物の毛髪料への利用におけるメリットとしては、毛髪への保水滑性による毛髪光沢性や柔軟性の持続と共に、第2表に示すごとく、毛髪に対する帯電防止作用を有して

いることがわかった。これは、毛髪化粧品にとつては大きな利点である。尚、帯電防止作用についての測定には、京大化研式ロータリースタチックテスターを用い、20℃、湿度60%の環境下で実施した。

(第2表) 帯電防止作用

検体名	検体No	静電気帯電量(V)
未処理人毛(標準)	1	5520
	2	4980
	3	5610
水溶性キチン化合物	4	1030
	5	1100
	6	990
	7	1540
	8	1200
	9	1860
	10	1020
	11	1100
	12	1480
	13	680
市販リンス(カチオン系)	14	910
	15	1030
備考	各検体(液)に30秒間浸漬したのち、水で1回すすぎしてから、熱風乾燥後に測定。	

(保湿作用)

本発明による水溶性キチン化合物は、これを水に溶解すると、粘度の高い、べたつきのない滑性効果が得られるのが特長である。このような滑性効果や粘度は、ちょうどムコ多糖体のヒアルロン酸と類似した効果である。そこで、保湿作用についても、ヒアルロン酸が示すような強力な作用を有しているのではないかと考え、保湿作用について、ヒトの上腕部に4cmの円を描き、その上に水溶性キチン化合物(グリコールキチン、カルボキシメチルキチン、キチンサルフェート)の各々0.25%含有水溶液を用いて、1Drop滴下し、4cmの円全体に拡散させてから、IBS社製の皮膚角質層水分測定機により、経時的に測定したが、その結果は第1図に示すごとくであり、ヒアルロン酸のような強力な保湿作用はないが、一般的な保湿剤とされるグリセリン、プロピレングリコールなどの低濃度使用の場合における保湿性作用とは、これと十分匹敵する作用を示すことが判明した。

(毛髪に対するクシ通り効果)

本発明による水溶性キチン化合物である、グリコールキチン、カルボキシメチルキチン、キチンサルフェートの三種類を、各々水に0.5%溶解させた液を、一般的なリンス剤の処方中に10%含有させて、洗髪後に通常のリンス使用法に従ってリンスを行い、クシ通りの良否及び毛髪のバサツキなどについて、女性20人を対象に、官能試験を行つた。その結果は、第3表に示す成績結果が得られた。

(第3表) リンスの処方及び使用成績結果

処 方	換 体	A	B	C	D
グリセリンモノステアレート		3.0	3.0	3.0	3.0
アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド		3.0	3.0	3.0	3.0
精製水		94.0	84.0	84.0	84.0
グリコールキチン0.5%水溶液		\	10.0	\	\
カルボキシメチルキチン0.5%水溶液		\	\	10.0	\
キチンサルフェート0.5%水溶液		\	\	\	10.0
香料、色素		適量	適量	適量	適量
結果 換体について良好と解答した人数		2/20	6/20	6/20	4/20

4 は、精製水

特許出願人

一丸ファルコス株式会社

(代表者) 安 藤



第3表による試験に当つては、あらかじめ市販のシャンプー剤を用いて洗髪した後、A～Dのリンス剤を用いて、1回リンスを行い、温水で2回、適度なモミ、ススギ洗いを行つた後に、熱風乾燥させてから、各自にクシ通りと毛髪のバサツキについて判断を求めたものであるが、キチン化合物を全く含有していないAリンスでは、良好と答えたものは、全体の1割程(20人中2人)であつたが、他のB～D(キチン化合物含有リンス)では、いずれもAより良い結果が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、水溶性キチン化合物が示す保湿作用

1 は、グリコールキチン0.25%含有水溶液

2 は、カルボキシメチルキチン0.25%含有水溶液

3 は、プロピレングリコール5.0%含有水溶液

